

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-84283

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl.⁵

A 6 1 L 9/01

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 7108-4C

E 7108-4C

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-84804

(22)出願日 平成4年(1992)3月6日

(31)優先権主張番号 特願平3-68940

(32)優先日 平3(1991)3月8日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願平3-155786

(32)優先日 平3(1991)5月29日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(72)発明者 藤谷 敏彦

茨城県つくば市松代3丁目12番地の1 武

田松代レジデンス501号

(72)発明者 橋本 直人

大阪府吹田市津雲台4丁目4番15号

(74)代理人 弁理士 森岡 博

(54)【発明の名称】 消臭剤

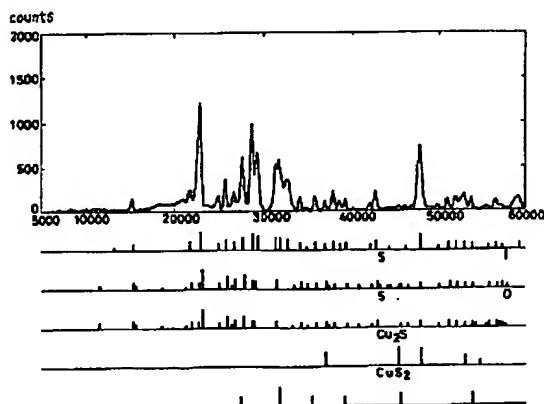
(57)【要約】

【構成】 この消臭剤は、

式: $\text{HOOC}-\text{A}-\text{COOH}$ [I]

[式中、Aは炭素数2～6の二価の炭化水素残基を意味する]で示される有機ジカルボン酸の銅(II)塩から選ばれた少なくとも1種の銅塩を含有する。また、さらに、遊離の有機カルボン酸および多孔質担体とを含有する消臭剤である。

【効果】 本発明の消臭剤は硫化水素、メルカプタン類、アンモニアなどからなる複合臭気に対して優れた効果を有する。また、この消臭剤は成形性に優れている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】

式： $\text{HOOC}-\text{A}-\text{COOH}$ [I]

【式中、Aは炭素数2～6の二価の炭化水素残基を意味する】で示される有機ジカルボン酸の銅(II)塩を含有する消臭剤。

【請求項2】 有機ジカルボン酸がフマル酸である請求項1記載の消臭剤。

【請求項3】 さらに、遊離の有機カルボン酸および多孔質吸着剤を含有する請求項1記載の消臭剤。

【請求項4】 フマル酸銅、フマル酸および活性炭を含有する請求項3記載の消臭剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規消臭剤に関する。また、本発明は、体臭、屋内臭など日常生活に身近で、かつ多くの臭気成分からなり非常に対処の困難な複合臭の消臭に有効な新規消臭剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、悪臭成分を低減する方法としては、活性炭、アルミナ、ゼオライト等の多孔質吸着剤による吸着法、触媒燃焼法、オゾンによる酸化法、化学薬品を用いた中和法、あるいはバクテリアによる分解法等が知られている。しかし、吸着剤を用いた吸着法の場合は、吸着容量が小さく吸着速度も遅い。また、触媒燃焼法、オゾンによる酸化法、あるいはバクテリア分解法では装置が複雑で、ランニングコストも高い。さらに、化学薬品を用いて中和する中和法は、消臭容量が比較的小さい。

【0003】このような欠点を改善する消臭剤、特に硫化水素、メルカプタン類のような硫黄化合物系の酸性臭気に対する消臭剤として、従来種々の金属化合物が用いられている。しかしながら、これらの金属化合物はアンモニアやアミン類のような塩基性臭気に対しては、一般に消臭作用がない。一方、塩基性臭気成分の消臭に有効なカルボン酸含有の高分子化合物などは、通常、酸性臭気には消臭能を示さない。

【0004】しかしながら、日常生活で実際に問題となる身近な悪臭は、酸性臭気および塩基性臭気のみならずアルデヒド類や低級脂肪酸など種々の成分からなる複合臭気である。したがって、これら複合臭気の消臭を行うには、個々の悪臭成分に対して有効な物質を組み合わせ用いる必要があり、それらが一体として組み込まれている多機能性消臭剤が望ましい。

【0005】このような消臭剤として、例えば特開昭62-34565号公報には、亜鉛化合物、銅(II)化合物の少なくとも一方を有効成分とし、これをゼオライト、活性炭などの多孔性担体に添着した消臭剤が開示されている。しかしながら、かかる発明の化合物はいずれも水溶性であって、水溶液中で硫化水素、メルカプタン

類を中和的に消臭する中和消臭剤である。また、特開昭52-32893号公報にはアンモニアの除去に関する記載があるが、ここでもフマル酸などの多塩基酸の水溶液を用いる方法が開示されているに過ぎない。また、この方法では硫化水素やメルカプタンなどの除去が満足に達成できない。

【0006】また、特開昭63-41408には、銅化合物、オキソカルボン酸化合物及び水を配合してなる消臭性・殺菌性・抗カビ性組成物が開示されている。しかし、水溶液における効果は認められているものの、実用的な消臭剤としては未だ満足できるものではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、複合臭気、特に硫化水素、メルカプタン類に対しては、空気中の酸素を用いて触媒的に酸化して消臭する能力を有し、さらにアンモニアなどの塩基性臭気の消臭にも有効な新規消臭剤を提供することにある。また、本発明の目的は、臭気を含む大気と充分に接触が可能な形態に成形することができ、本来有する消臭活性を充分に発揮できる新規消臭剤を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記の課題を解決すべく種々検討を重ねた。その結果、特定の有機ジカルボン酸の銅塩が複合臭気に対して優れた消臭効果を示すとの知見を得、更に研究を進めて、本発明を完成した。

【0009】

本発明は、式： $\text{HOOC}-\text{A}-\text{COOH}$ [I]

【式中、Aは炭素数2～6の二価の炭化水素残基を意味する】で示される有機ジカルボン酸の銅(II)塩を含有する消臭剤を提供するものである。

【0010】本発明において、銅塩の形成に用いられる酸は有機ジカルボン酸である。かかる有機ジカルボン酸は前記式[I]で示される。式中、Aは炭素数2～6の二価の炭化水素残基である。この炭化水素残基としては、二価の鎖式あるいは環式の脂肪族炭化水素残基または二価の芳香族炭化水素残基であってよい。

【0011】該二価の鎖式脂肪族炭化水素残基としては、アルキレン等の飽和鎖式脂肪族炭化水素残基やアルケニレン等の不飽和鎖式脂肪族炭化水素残基が挙げられる。好ましくは、炭素数2～6のアルキレンおよびアルケニレンである。

【0012】該二価の環式脂肪族炭化水素残基としては、シクロヘキシレン、テトラヒドロフェニレン、ノルボルネニレン等が挙げられる。好ましくは、1,4-シクロヘキシレンである。

【0013】該二価の芳香族炭化水素残基としては、フェニレン、ナフチレン等が挙げられる。好ましくは、m-またはp-フェニレン基である。

【0014】更に、Aは低級アルキル基(炭素数1～

4) や水酸基などで置換されていてもよい。上記のうち、特にアルキレンおよびアルケニレンが好ましい。

【0015】このような式【I】で示される有機ジカルボン酸の具体例としては、脂肪族飽和ジカルボン酸（マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等）、不飽和脂肪族ジカルボン酸（フマル酸、マレイン酸、メサコン酸等）、芳香族ジカルボン酸（イソフタル酸、テレフタル酸等）、飽和環式ジカルボン酸（1,4-または1,2-シクロヘキサジカルボン酸等）、不飽和環式ジカルボン酸（テトラヒドロフタル酸、ハイミック酸等）などが挙げられる。前記の有機ジカルボン酸のうち、フマル酸、マレイン酸、メサコン酸、コハク酸、アジピン酸が好ましく、特にフマル酸が成形性の点からも好ましい。

【0016】これら有機ジカルボン酸の銅(II)塩は触媒作用を示して硫化水素、メルカプタン類を酸化的に消臭し、大きな消臭容量を示す。これら有機ジカルボン酸銅塩は各々単独で、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

【0017】さらに、これら有機ジカルボン酸銅塩に加えて、遊離の有機カルボン酸を配合することにより、酸性臭だけでなく塩基性臭に対しても優れた消臭作用を示す本発明消臭剤が得られる。

【0018】該遊離の有機カルボン酸としては、有機多塩基性酸が好ましい。なかでも、二価または三価のものである。

【0019】上記の二価の有機カルボン酸は、式： $\text{HOOC}-\text{A}'-\text{COOH}$ 【II】

【式中、A'は炭素数2～6の二価の炭化水素残基を意味する】で表される。ここで示すA'は上記式【I】のAと同意義である。また、具体的に前記した有機ジカルボン酸が挙げられる。

【0020】上記の三価の有機カルボン酸は脂肪族（クエン酸等）や芳香族（ヘミメリチン酸、トリメリチン酸、トリメシック酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸等）のものが好ましい。

【0021】上記したなかでも、特に二価の有機カルボン酸が好ましい。

【0022】用いられる遊離の有機カルボン酸は、配合された有機ジカルボン酸銅塩に対応する遊離の有機ジカルボン酸であってもよく、また異なる種類の遊離の有機カルボン酸であってもよい。また、これら遊離の有機カルボン酸は2種以上を用いてもよい。

【0023】これら遊離の有機カルボン酸あるいは有機ジカルボン酸銅塩は、成形性の点で、水に対する溶解度の低いものが好ましい。例えば、25℃で100gの水に対する溶解度が1g以下のものである。

【0024】有機ジカルボン酸銅塩および遊離の有機カルボン酸の混合比は、重量比で3:0.2～10、好ましくは3:0.5～5である。

【0025】さらに、これら有機ジカルボン酸銅塩および遊離の有機カルボン酸に、多孔質吸着剤を組み合わせて使用することにより、成形性に優れ複合臭に対しても強力かつ迅速な消臭作用を有する消臭剤が得られる。

【0026】有機ジカルボン酸銅塩あるいは遊離の有機カルボン酸は粉末であってもよく造粒されたものであってもよい。この場合粒子の大きさは特に限定されないが、平均粒子径が10mesh以下、好ましくは16～325mesh、より好ましくは32～1000meshの範囲である。他の粉末（多孔質吸着剤など）と混合・成形するには、100mesh以下の粉末状のものを使用するのが好ましい。特に、微細な粒子のものが混合・成形に際してはよい。

【0027】本発明の消臭剤に用いられる多孔質吸着剤としては、無機質多孔性物質および有機質多孔性物質がある。

【0028】該無機質多孔性物質としては、活性炭類（活性炭、活性炭素繊維等）、シリカゲル系（シリカゲル、シリカ・アルミナ、シリカ・マグネシア等）、アルミナ系（アルミナ等）、白土類（アルミナ・ボリア酸性白土、活性白土等）、天然ケイ酸質系（セピオライト、バリゴルスカイト、天然及び合成ゼオライト、バーミキュライト等）、各種合成ケイ酸塩、各種合成アルミノケイ酸塩（ミズカナイト（商品名）、ミズカライフ（商品名）など）、その他（リン酸ケイ酸、リン酸アルミニウム、リン酸チタン、ケイソウ土等）が挙げられる。

【0029】該有機質多孔性物質としては高分子多孔体などである。

【0030】このような多孔質吸着剤の粒径は、適宜、使用目的によって選択すればよいが、前記有機ジカルボン酸銅塩や有機カルボン酸と混合・成形するには、100mesh以下の粉末状のものを使用するのが好ましい。特に微細な粒子のものがよい。

【0031】上記吸着剤のうち活性炭類、特に活性炭が好ましい。活性炭を用いる場合、その比表面積は200m²/g以上、好ましくは500～4000m²/g、より好ましくは600～3600m²/gの範囲である。

【0032】前記多孔質吸着剤のうち、水に対する溶解度の低いものは、有機ジカルボン酸銅塩や遊離の有機カルボン酸の担体としての作用も有し、成形品とするのに好ましい。このような目的にも活性炭が好ましい。

【0033】また、それ自体には吸着性能がないか、その性能が低くとも、パルプ、繊維、布および紙（セピオライト混合紙も含む）などは、有機ジカルボン酸銅塩や遊離の有機カルボン酸の担体として有効に使用される。

【0034】本発明の消臭剤の調製にあたり、前記の有機ジカルボン酸銅塩は公知の方法によってあらかじめ調製してもよく、また、消臭剤の調製を行う系内で、化学反応により前記有機ジカルボン酸銅塩が得られる銅化合物を出発原料として用いてもよい。

5

【0035】本発明の消臭剤が強力に幅広い消臭活性を示すためには、前記の有機ジカルボン酸銅塩、遊離の有機カルボン酸および活性炭を一定の割合で混合するのが好ましい。これらの混合割合は重量比で3:0.2~5:1~20、好ましくは3:0.5~3:2~5である。

【0036】本発明消臭剤を成形するには、各成分の混合時に、100重量部の固形分に対して40~75重量部、好ましくは50~60重量部の適量の水を加えるのが好ましい。更に、他の成形助剤、例えばカルボキシメチルセルロースやビオポリマー（商品名：武田薬品工業（株）製）等を添加して、成形に付してもよい。成形後、乾燥・粉碎して、粉末もしくは顆粒状の複合消臭剤とすることができる。また、本発明消臭剤は棒状、ペレット状、ハニカム状に押し出し成形を行うなど、公知の方法により、用途に応じた適宜の形状に容易に成形することができる。なお、成形品は適当に乾燥して最終製品とするのがよい。

【0037】このようにして得られた消臭剤は、例えば、不織布、紙などで覆って袋状ないしシート状消臭材としてもよい。このシート状消臭材に用いるシートは、天然繊維や合成繊維などの繊維から製造された少なくとも通気性を有するシートが好ましい。また、液状の臭気成分を除去する場合には、通水性のあるシートを用いる。例えば、不織布を用いる場合は従来公知のものがいづれも用いることができ、具体的には、ナイロン-6、ナイロン-6,6、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ビニロン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコールなどの合成繊維、麻、綿などの天然繊維より得られた不織布が挙げられる。

【0038】また、本発明消臭剤の使用条件によっては、該シートに対し、親水生、撥水性、透水性などを有する材質を用いて、使用条件に適したシート状消臭材とすることもできる。

*【0039】本発明の消臭剤をシートの間に保持する方法は、特に限定されない。例えば、2枚のシートの間に消臭剤を均等に挟み込み、両シートを接着または接合することによって、消臭剤を保持する。また、1枚のシートを折り曲げて、その間に消臭剤を同様に挟み、上下シートを接合することによって、消臭剤を保持してもよい。

【0040】シート状消臭材中の消臭剤の目付量は、300g/m²以下、好ましくは10~250g/m²、より好ましくは15~200g/m²である。

【0041】消臭剤を安定に保持するために、特に接着剤などで固定する方法、シートを袋状にして、その中に消臭材料を充填・固定する方法やヒートシールによって固定する方法などを用いてシート状消臭材とするのが好ましい。

【0042】

【実施例】つぎに本発明を実施例にもとづき、さらに詳しく説明する。

【0043】[実施例1] 内容積約925mLのマヨネーズ瓶に、フマル酸銅の粉末10mgを入れ、シリコンゴム製のガス注入口を付けた樹脂製の中蓋をして蓋の周囲を封じ、その上からガス注入口に当たる部分をくり抜いたねじ蓋をした。ついで、測定対象ガス（硫化水素またはメチルメルカプタン）をマヨネーズ瓶中のガス濃度がほぼ100ppmになるよう注射器により注入し（あらかじめほぼ同量の瓶内の気体を注射器で取り出した）、以後室温に放置した。瓶内のガス濃度を経時的にガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所製ガスクロマトグラフ装置）により測定した。注入後48時間経過毎に瓶の中のガス濃度がほぼ100ppmになるまで再度ガスを補給し、試料単位重量（g）あたりの処理したガスの総量（mg）を求めた。結果を表1に示す。

【0044】

表1

試験No.	測定対象ガス	試験期間 (hr)	総ガス処理量 (mg/g)
実施例1	硫化水素	2369	872
〃	メチルメルカプタン	2827	1108
〃	〃	8209	3877
比較例（活性炭）	硫化水素	1175	378
〃	メチルメルカプタン	1197	674

【0045】図1に実施例1の消臭剤について、硫化水素ガス消臭試験を行った後のサンプル粉末のX線回折の測定データを示した。図1に示す粉末X線回折チャートよりα-イオウの存在を示すピークが認められ、硫化水素※50

※素が酸化されイオウとして消臭剤中に固定されていることがわかる。したがって実施例1の消臭剤が示す高い処理能力は化学量論的な反応のみによるのではなく、触媒的な酸化能に基づくことがわかる。このように本発明消臭

7

剤の銅化合物はイオウ系ガスを酸化的に消臭する能力を有する。

【0046】[実施例2~18] 後記の表2に示す配合量にて水酸化銅、フマル酸銅、フマル酸、活性炭、成形助剤（バイオポリマー（商品名：武田薬品工業（株）製））および水をよく混練した。これを注射筒もしくはフローテスター（（株）島津製作所製CFT500）を用いて押出成形し、115℃で一夜乾燥後粉砕して消臭剤を得た。

【0047】[実施例19] 実施例18で得られた消臭剤を粉砕し、32~100メッシュ篩過品500mgを得た。これを通気性を有するポリプロピレン不織布（95mm角、目付量50g/m²）上にほぼ均一になるように広げ、その上から同じ不織布で覆ってヒートシーラーをかけ10mm角の目の大きさにシールしたシート状消臭材を得た。

*

8

*【0048】[実施例20] フマル酸（32~40メッシュ篩過品）10g、水酸化銅1.7g、水5mLを混練してシャーレ上に広げ、115℃にて1時間反応、乾燥を行った。得られた板状の混練物を粉砕し30~60メッシュ篩過品5.5gを得た。これを実施例19と同様に処理してシート状消臭材を得た。

【0049】[実施例21] フマル酸銅430g、活性炭325g、フマル酸95g、有機バインダー（メトロース<90SH-100,000>：商品名）25.5g、バイオポリマー（商品名：武田薬品工業（株）製）17gを水468mLと共にニーダーにて約2時間混練し、粘土状コンパウンドを得た。このコンパウンドを30×30mm、300セルの角型ハニカム金型を装着した押し出し成形機により押し出し、乾燥してハニカム状消臭剤を得た。

【0050】

表2

実施例	水酸化銅 (g)	フマル酸銅 (g)	フマル酸 (g)	活性炭 (g)	成形助剤 (g)	水 (mL)
2	3	—	5	5	0.5	11
3	1	—	3.3	—	0.3	3
4	3	—	1	5	0.5	14
5	3	—	10	5	0.5	13
6	2	—	2.4	1.8	0.2	5.4
7	2	—	10	3.3	0.5	9
8	2	—	13.3	3.3	0.5	9
9	—	4.4	—	1.8	0.2	5.4
10	—	3.7	4.3	—	0.2	3
11	—	3.7	4.3	1.5	0.3	3.8
12	—	3.7	4.3	3.1	0.3	6.6
13	—	3.7	4.3	5	0.4	7.5
14	—	3.7	4.3	10	0.5	15.4
15	—	3.7	4.3	20	0.8	31.6
16	—	3.3	3.3	2.5	0.3	5.6
17	—	3.3	3.3	3.3	0.3	5.7
18	—	4.3	1	3.3	0.3	6.7

【0051】（消臭試験）図2は本発明消臭剤の消臭性能の評価を行う実験装置（流通法）の概略図である。混合ビン1にて硫化水素、メチルメルカプタンおよびアンモニア各10ppmを含有する混合臭気を調製する。混合臭気はエアポンプ2からの送気により目皿3付きガラス管4（内径10mm）に送られる。ガラス管4には実施例2または実施例18の消臭剤5（16~22メッシュ粉砕品）1.5mLを充填する。混合臭気の送気は線速

※度21cm/sec（1L/分）にて行い、出口側の各ガス濃度を経時的に測定した。測定を行うには、硫化水素およびメチルメルカプタンに関してはガスクロマトグラフィーを用い、アンモニアに関しては検知管を用いた。入口側のガス濃度はサンプリング口6よりサンプリングし測定した。消臭性能は次式により求めた臭気の残留率により評価した。

【0052】残留率 = $(C_1/C_0) \times 100$

[ただし、式中C₀は原ガス濃度、C₁は消臭剤サンプルを通過後のガス濃度である。] 結果を活性炭を用いた場合* 合と比較して表3に示す。【0053】

表3

試験No.	測定対象ガス	ガス残留率(%)			
		経過時間(hr)			
		0	50	100	150
実施例2	硫化水素	0	0	2	10
〃 18	〃	0	0	1	3
比較例(活性炭)	〃	0	3	5	8
実施例2	メチルメルカプタン	0	0	1	8
〃 18	〃	0	0	1	3
比較例(活性炭)	〃	1	21	22	32
実施例2	アンモニア	0	4	40	44
〃 18	〃	0	4	38	52
比較例(活性炭)	〃	96	87	78	70

【実施例22】活性炭19.3gを水100mLに分散させ、これに硫酸銅五水和物2.5gの40mL水溶液を加えた。一方、フマル酸1.16gを20mLの水に懸濁した液に10%水酸化ナトリウム水溶液20mLを加えて調製したフマル酸ナトリウム水溶液を活性炭を分散させた前記水溶液に室温で滴下した。得られた沈殿を濾過、水洗、乾燥して、19.46gの活性炭-フマル酸銅複合物を得た。この複合物の硫化水素消臭容量を実施例1と同様にして測定したところ、3070時間後のガス処理量は1064mg/gであった。

【0054】

【発明の効果】本発明の消臭剤は、イオウ系の悪臭ガス(硫化水素、メチルメルカプタン等)を酸化的に処理す※

※る能力を有する。さらに、遊離の有機カルボン酸および多孔質吸着剤を配合した消臭剤はアンモニアなどの塩基性悪臭ガスを含む複合臭気に対しても優れた消臭性能を有する。

【図面の簡単な説明】

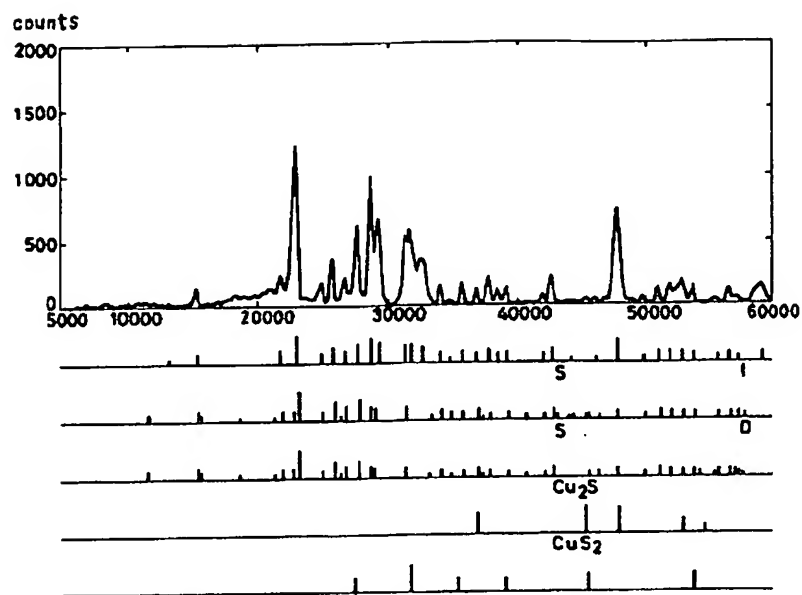
【図1】消臭試験後の消臭剤のX線回折チャートである。

【図2】消臭性能の評価を行う実験装置(流通法)である。

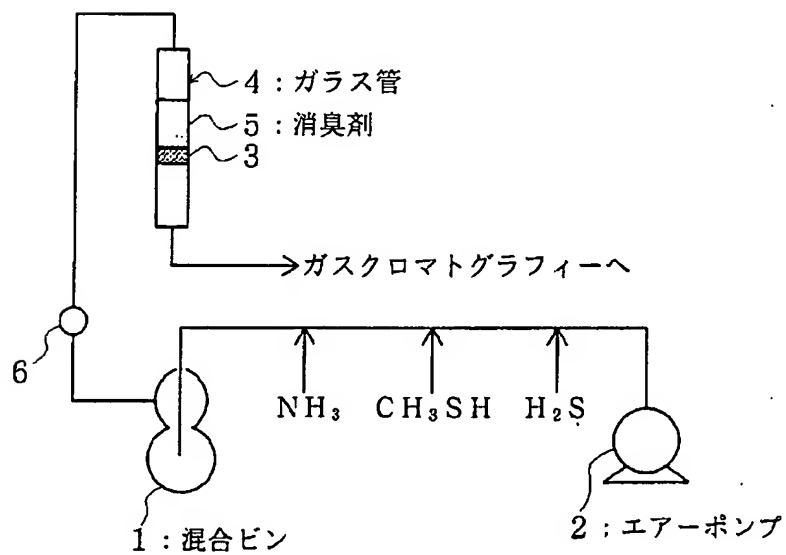
【符号の説明】

- 1 混合ビン
- 4 ガラス管
- 5 消臭剤

【図1】



【図2】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-084283**

(43)Date of publication of application : **06.04.1993**

(51)Int.Cl.

A61L 9/01

(21)Application number : **04-084804**

(71)Applicant : **TAKEDA CHEM IND LTD**

(22)Date of filing : 06.03.1992

(72)Inventor : FUJITANI TOSHIHIKO
HASHIMOTO NAOTO

(30)Priority

Priority number : **403 6894** Priority date : **08.03.1991** Priority country : **JP**
40315578 **29.05.1991** **JP**

(54) DEODORANT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the deodorant which has the ability to catalytically oxidize and deodorize complex smells by using oxygen from the air and is effective for deodorization of basic smells as well by incorporating the copper (II) salt of org. dicarboxylic acid expressed by HOOC-A-COOH .

CONSTITUTION: This deodorant contains the copper (II) salt of the org. dicarboxylic acid expressed by HOOC-A-COOH . A is 2 to 6C bivalent hydrocarbon residue. The copper (II) salt of the org. dicarboxylic acid exhibits a catalytic effect and exhibits the high deodorization effect by oxidatively deodorizing hydrogen sulfide and mercaptans. Further, the deodorant exhibits an excellent deodorization effect on not only the acidic smells but the basic smells as well when free org. dicarboxylic acid is compounded therewith in addition to the copper salt of the org. dicarboxylic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

Formula: HOOC-A-COOH [I]

It is a deodorant containing the copper(II) salt of the organic dicarboxylic acid shown in [A means the hydrocarbon residue of the bivalence of carbon numbers 2-6 among a formula].

[Claim 2] The deodorant according to claim 1 whose organic dicarboxylic acid is a fumaric acid.

[Claim 3] Furthermore, the deodorant containing the organic carboxylic acid and porosity adsorbent of isolation according to claim 1.

[Claim 4] The deodorant containing fumaric-acid copper, a fumaric acid, and activated carbon according to claim 3.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a new deodorant. Moreover, this invention is familiar to everyday life, such as body odor and an inside-of-a-house smell, and consists of many odor components, and relates to a new deodorant effective in deodorization of a compound smell with very difficult management.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as an approach of reducing an offensive odor component, the adsorption process by porosity adsorbents, such as activated carbon, an alumina, and a zeolite, the catalyzed combustion method, the oxidizing method by ozone, the neutralization process using chemicals, or the decomposing method by bacteria is learned. However, in the case of the adsorption process using an adsorbent, adsorption capacity is small and a rate of adsorption is also slow. Moreover, in a catalyzed combustion method, the oxidizing method by ozone, or a bacteria part solution method, equipment is complicated and a running cost's is expensive. Furthermore, the neutralization process neutralized using chemicals has a comparatively small deodorization capacity.

[0003] The metallic compounds of the conventional versatility are used as a deodorant to the acid odor of the deodorant which improves such a fault especially a hydrogen sulfide, and a sulfur compound system like mercaptans. However, generally these metallic compounds do not have a deodorization operation to a basic odor like ammonia or amines. On the other hand, the high molecular compound of carboxylic-acid content effective in deodorization of a basic odor component etc. does not usually show deodorization ability to an acid odor.

[0004] However, the familiar offensive odor which actually poses a problem in everyday life is a compound odor which consists of various components, such as an acid odor and not only a basic odor but aldehydes, and lower fatty acid. Therefore, in order to deodorize these compound odor, the various functions nature deodorant with which it is necessary to use combining the effective matter to each offensive odor component, and they are incorporated as one is desirable.

[0005] As such a deodorant, at least one side of a zinc compound and a copper (II) compound is made into an active principle, and the deodorant which installed this to porous support, such as a zeolite and activated carbon, is indicated by JP,62-34565,A. However, each compound of this invention is water solubility, and is a neutralization deodorant which deodorizes a hydrogen sulfide and mercaptans in neutralization in a water solution. Moreover, although JP,52-32893,A has the publication about removal of ammonia, the method of using the water solution of polybasic acid, such as a fumaric acid, also here is indicated. Moreover, by this approach, removal of a hydrogen sulfide, a mercaptan, etc. cannot attain to satisfaction.

[0006] Moreover, the deodorization nature, disinfectant, and the antifungal constituent which comes to blend a copper compound, an oxo-carboxylic-acid compound, and water are indicated by JP,63-41408,A. However, although the effectiveness in a water solution is accepted, as a practical deodorant, it cannot yet be satisfied.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention has the capacity which oxidizes in catalyst and deodorizes using the oxygen in air to a compound odor especially a hydrogen sulfide, and mercaptans, and is to offer a new deodorant still more effective also in deodorization of basic odors, such as ammonia. Moreover, the purpose of this invention can be fabricated in atmospheric air including an odor, and the gestalt which can fully contact, and is to offer the new deodorant which can fully demonstrate the deodorization activity which it originally has.

[0008]

[Means for Solving the Problem] this invention person repeated examination variously that the aforementioned technical problem should be solved. Consequently, knowledge that the deodorization effectiveness in which the copper salt of specific organic dicarboxylic acid was excellent to the compound odor is shown was acquired, research was advanced further, and this invention was completed.

[0009]

This invention is a formula. : HOOC-A-COOH [I]

The deodorant containing the copper(II) salt of the organic dicarboxylic acid shown in [A means the hydrocarbon residue of the bivalence of carbon numbers 2-6 among a formula] is offered.

[0010] In this invention, the acid used for formation of copper salt is organic dicarboxylic acid. This organic dicarboxylic acid is shown by said formula [I]. A is the hydrocarbon residue of the bivalence of carbon numbers 2-6 among a formula. As this hydrocarbon residue, you may be the aliphatic hydrocarbon residue of the chain type of bivalence, or a ring type, or the aromatic hydrocarbon residue of bivalence.

[0011] As chain type aliphatic hydrocarbon residue of this bivalence, partial saturation chain type aliphatic hydrocarbon residue, such as saturation chain type aliphatic hydrocarbon residue, such as alkylene, and ARUKENIREN, is mentioned. Preferably, it is the alkylene and ARUKENIREN of carbon numbers 2-6.

[0012] Cyclo hexylene, tetrahydro phenylene, NORUBORUNENIREN, etc. are mentioned as ring type aliphatic hydrocarbon residue of this bivalence. Preferably, it is 1 and 4-cyclo hexylene.

[0013] Phenylene, naphthylene, etc. are mentioned as aromatic hydrocarbon residue of this bivalence. Preferably, it is m- or p-phenylene group.

[0014] Furthermore, A may be permuted by the low-grade alkyl group (carbon numbers 1-4), the hydroxyl group, etc. Especially alkylene and ARUKENIREN are desirable among the above.

[0015] As an example of the organic dicarboxylic acid shown by such formula [I], aliphatic series saturation dicarboxylic acid (a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, adipic acid, etc.), partial saturation aliphatic series dicarboxylic acid (a fumaric acid, a maleic acid, mesaconic acid, etc.), aromatic series dicarboxylic acid (isophthalic acid, terephthalic acid, etc.), saturation ring type dicarboxylic acid (1 and 4- or 1, 2-cyclohexane dicarboxylic acid, etc.), partial saturation ring type dicarboxylic acid (a tetrahydrophthalic acid, himic acid, etc.), etc. are mentioned. A fumaric acid, a maleic acid, mesaconic acid, a succinic acid, and an adipic acid are desirable among the aforementioned organic dicarboxylic acid, and especially a fumaric acid is desirable also from the point of a moldability.

[0016] The copper(II) salt of these organic dicarboxylic acid shows a catalysis, deodorizes a hydrogen sulfide and mercaptans in oxidation, and shows a big deodorization capacity. These organic dicarboxylic acid copper salt is independent respectively, or may mix and use two or more sorts.

[0017] Furthermore, in addition to these organic dicarboxylic acid copper salt, this invention deodorant in which the deodorization operation which was excellent also not only to an acid smell but the basic smell is shown is obtained by blending the organic carboxylic acid of isolation.

[0018] As an organic carboxylic acid of this isolation, an organic polybasicity acid is desirable. Especially, they are bivalence or a trivalent thing.

[0019] The organic carboxylic acid of the above-mentioned bivalence is a formula. : HOOC-A'-COOH [II]

It is expressed with [A' means the hydrocarbon residue of the bivalence of carbon numbers 2-6 among a

formula]. A' shown here is A of the above-mentioned formula [I], and this meaning. Moreover, the organic dicarboxylic acid also concretely described above is mentioned.

[0020] The above-mentioned trivalent organic carboxylic acid has the desirable thing of aliphatic series (citric acid etc.) or aromatic series (a hemi mellitin acid, a TORIMERICHIN acid, a TORIME chic acid, 1, 2 and 4, 5-benzene tetracarboxylic acid, etc.).

[0021] Especially the organic carboxylic acid of bivalence is desirable also in having described above.

[0022] The organic carboxylic acid of isolation used may be organic dicarboxylic acid of the isolation corresponding to the blended organic dicarboxylic acid copper salt, and may be an organic carboxylic acid of isolation of a different class. Moreover, the organic carboxylic acid of these isolation may use two or more sorts.

[0023] The organic carboxylic acid or the organic dicarboxylic acid copper salt of these isolation has the desirable thing [as opposed to water at the point of a moldability] which has low solubility. For example, the solubility to 100g water is a thing 1g or less at 25 degrees C.

[0024] the mixing ratio of organic dicarboxylic acid copper salt and the organic carboxylic acid of isolation -- a weight ratio -- 3:0.2-10 -- it is 3:0.5-5 preferably.

[0025] Furthermore, the deodorant which is excellent in a moldability and has a powerful and quick deodorization operation also to a compound smell is obtained by using it for these organic dicarboxylic acid copper salt and the organic carboxylic acid of isolation combining a porosity adsorbent.

[0026] Organic dicarboxylic acid copper salt or the organic carboxylic acid of isolation may be powder, and may be corned. In this case, although especially the magnitude of a particle is not limited, 10 or less meshes of mean particle diameter are the range of 32 - 100mesh more preferably 16 to 325 mesh. In order to mix and fabricate with other powder (porosity adsorbent etc.), it is desirable to use the thing of the shape of powder of 100 or less meshes. The thing of an especially detailed particle is good on the occasion of mixing and shaping.

[0027] As a porosity adsorbent used for the deodorant of this invention, there are minerals porosity matter and organic porosity matter.

[0028] As this minerals porosity matter, activated carbon (activated carbon, activated carbon fiber, etc.) A silica gel system (silica gel, silica alumina, silica magnesia, etc.), An alumina system and clay (alumina etc.) (alumina boria acid clay, activated clay, etc.) the nature system of a natural silicic acid (sepiolite, a palygorskite, nature, and permutite --) various synthetic silicates, such as a vermiculite, and various synthetic aluminosilicates (a MIZUKA night (trade name), MIZUKA life (trade name), etc.) -- in addition, it is mentioned (a phosphoric-acid silicic acid, aluminium phosphate, phosphoric-acid titanium, diatom earth, etc.).

[0029] As this organic porosity matter, it is a macromolecule porous body etc.

[0030] As for the particle size of such a porosity adsorbent, it is desirable to use the thing of the shape of powder of 100 or less meshes suitably, in order to mix and fabricate with said organic dicarboxylic acid copper salt and organic carboxylic acid although what is necessary is just to choose by the purpose of use. The thing of an especially detailed particle is good.

[0031] Activated carbon, especially activated carbon are desirable among the above-mentioned adsorbents. the case where activated carbon is used -- the specific surface area -- more than 200m²/g -- desirable -- 500-4000m²/g -- it is the range of 600-3600m²/g more preferably.

[0032] Among said porosity adsorbents, the thing to water which has low solubility is desirable, although it also has the operation as support of organic dicarboxylic acid copper salt or the organic carboxylic acid of isolation and being considered as mold goods. Activated carbon is desirable also for such the purpose.

[0033] Moreover, there is no adsorption engine performance in itself, or pulp, fiber, cloth, paper (sepiolite mixing paper is also included), etc. are effectively used as support of organic dicarboxylic acid copper salt or the organic carboxylic acid of isolation as the engine performance is low.

[0034] The copper compound from which said organic dicarboxylic acid copper salt is obtained by the chemical reaction may be used as a start raw material in preparation of the deodorant of this invention within the system which may prepare the aforementioned organic dicarboxylic acid copper salt

beforehand by the well-known approach, and prepares a deodorant.

[0035] In order to show deodorization activity powerful [the deodorant of this invention], and broad, it is desirable to mix the aforementioned organic dicarboxylic acid copper salt, the organic carboxylic acid of isolation, and activated carbon at a fixed rate. these mixed rates -- a weight ratio -- 3:0.2-5:1-20 -- it is 3:0.5-3:2-5 preferably.

[0036] In order to fabricate this invention deodorant, it is desirable 40 - 75 weight section and to add the water of the optimum dose of 50 - 60 weight section preferably to the solid content of the 100 weight sections at the time of mixing of each component. Furthermore, other shaping assistants, for example, carboxymethyl cellulose, BIOPORI (trade name: Takeda Chemical Industries, Ltd. make), etc. may be added, and shaping may be given. After shaping, it can dry and grind and can consider as powder or a granularity compound deodorant. Moreover, this invention deodorant can be easily fabricated in the proper configuration according to an application by well-known approaches, such as performing extrusion molding a cylinder, a pellet type, and in the shape of a honeycomb. In addition, mold goods are good to dry suitably and to consider as a final product.

[0037] Thus, the obtained deodorant is covered in a nonwoven fabric, paper, etc., and is good also as saccate thru/or sheet-like deodorization material. The sheet used for this sheet-like deodorization material has the desirable sheet which was manufactured from fiber, such as a natural fiber and a synthetic fiber, and which has permeability at least. Moreover, in removing a liquefied odor component, it uses a sheet with water flow nature. For example, when using a nonwoven fabric, each well-known thing can use conventionally, and specifically, the nonwoven fabric obtained from natural fibers, such as synthetic fibers, such as nylon 6, nylon 6, 6, polyester, polyethylene terephthalate, Vinyon, polypropylene, and polyvinyl alcohol, hemp, and cotton, is mentioned.

[0038] Moreover, it can also consider as the sheet-like deodorization material suitable for a service condition to this sheet using the quality of the material which has a hydrophilic student, water repellence, water permeability, etc. depending on the service condition of this invention deodorant.

[0039] Especially the method of holding the deodorant of this invention between sheets is not limited. For example, a deodorant is held by putting a deodorant equally between the sheets of two sheets, and pasting up or joining both sheets. Moreover, a deodorant may be held by bending the sheet of one sheet, inserting a deodorant similarly between them, and joining a vertical sheet.

[0040] the metsuke amount of the deodorant in sheet-like deodorization material -- two or less 300 g/m - - desirable -- 10 - 250 g/m2 -- it is 15 - 200 g/m2 more preferably.

[0041] In order to hold a deodorant to stability, it is desirable to make saccate the approach and sheet which are especially fixed with adhesives etc., and to consider as sheet-like deodorization material using the approach of filling up with and fixing a deodorization ingredient, the approach of carrying out **** immobilization at heat sealing, etc. to the width.

[0042]

[Example] This invention is explained in more detail based on an example below.

[0043] 10mg of powder of fumaric-acid copper was put into the mayonnaise bottle of [example 1] content volume abbreviation 925mL, and it covered with the inside lid made of the resin which attached insufflation opening made of silicone rubber, and the perimeter of a lid was stopped and ***** seed **** was carried out for the part which hits insufflation opening from on the. Subsequently, measuring object gas (a hydrogen sulfide or methyl mercaptan) was poured in with the syringe so that the gas concentration in a mayonnaise bottle might be set to about 100 ppm (the gas in the bottle of tales doses was beforehand taken out mostly with the syringe), and it was left in the room temperature after that. The gas concentration in a bottle was measured with the gas chromatography (gas-chromatograph equipment by Shimadzu Corp.) with time. Gas was again supplied until the gas concentration in a bottle was set to about 100 ppm for every progress for after [impregnation] 48 hours, and the sample unit weight (total amount (mg of the gas which per [g]) processed) was found. A result is shown in Table 1.

[0044]

Table 1 ----- trial No. Measuring object gas Duration of test The total amount

of gassing (hr) (mg/g)

----- An example 1 A hydrogen sulfide 2369 872 ** Methyl mercaptan 2827 1108 ** ** 8209 3877 ----- Example of a comparison (activated carbon)

Hydrogen sulfide 1175 378 ** methyl mercaptan 1197 674 ----- [0045] The measurement data of the X diffraction of the sample powder after performing a hydrogen-sulfide gas deodorization trial to drawing 1 about the deodorant of an example 1 was shown. It turns out that the peak which shows existence of alpha-sulfur from the powder X diffraction chart shown in drawing 1 is accepted, a hydrogen sulfide oxidizes, and it is fixed in a deodorant as sulfur. Therefore, it turns out that the high throughput which the deodorant of an example 1 shows is not based only on a stoichiometry-reaction, but it is based on catalyst oxidation ability. Thus, the copper compound of this invention deodorant has the capacity which deodorizes sulfur system gas in oxidation.

[0046] [Examples 2-18] Copper hydroxide, fumaric-acid copper, a fumaric acid, activated carbon, a shaping assistant (BIOPORI (trade name: Takeda Chemical Industries, Ltd. make)), and water were often kneaded with the loadings shown in the after-mentioned table 2. Extrusion molding of this was carried out using the glass syringe or the flow tester (CFT500 by Shimadzu Corp.), it ground after overnight desiccation at 115 degrees C, and the deodorant was obtained.

[0047] The deodorant obtained in the [example 19] example 18 was ground, and 500mg of 32 - 100-mesh screening articles was obtained. This was extended so that it might become homogeneity mostly on the polypropylene nonwoven fabric (95mm angle, the metsuke amount of 50g/m²) which has permeability, and the sheet-like deodorization material to which covered with the same nonwoven fabric from it, and the heat sealer was applied and which carried out the seal by the opening of 10mm angle was obtained.

[0048] 10g (32-40-mesh screening article) of [example 20] fumaric acids, 1.7g of copper hydroxide, and water 5mL were kneaded, it extended on the petri dish, and reaction and desiccation were performed at 115 degrees C for 1 hour. The obtained tabular kneading object was ground and 5.5g of 30-60-mesh screening articles was obtained. This was processed like the example 19 and sheet-like deodorization material was obtained.

[0049] 430g [of [example 21] fumaric-acid copper], 325g [of activated carbon], 95g [of fumaric acids], and organic binder (METOROZU <90SH-100,000>: trade name) 25.5g and BIOPORI (trade name: Takeda Chemical Industries, Ltd. make) 17g were kneaded by the kneader with water 468mL for about 2 hours, and the clay-like compound was obtained. This compound was extruded with the extrusion-molding machine equipped with the square shape honeycomb metal mold of 30x30mm and 300 cels, it dried and the honeycomb-like deodorant was obtained.

[0050]

Table 2 ----- Example Copper hydroxide Fumaric-acid copper Fumaric acid
Activated carbon Shaping assistant Water (g) (g) (g) (g) (g) (mL) ----- 2 3 - 5 5
0.5 11 3 1 - 3.3 - 0.3 3 4 3 - 1 5 0.5 14 ----- 53 - 10 5 0.5 13 6 2 - 2.4 1.8 0.25.4
7 2- 10 3.3 0.5 9 8 2 - 13.3 3.3 0.5 9 ----- 9- 4.4 - 1.8 0.2 5.4 10 - 3.7 4.3 - 0.2 3
11- 3.74.3 1.5 0.3 3.8 12- 3.74.3 3.10.3 6.6 13 - 3.7 4.3 5 0.4 7.5 ----- 14 - 3.7
4.3 10 0.515.4 15 - 3.7 4.3 20 0.8 31.6 16 - 3.3 3.3 2.5 0.3 5.6 17 - 3.3 3.3 3.3 0.3 5.7 18 - 4.3 1 3.3 0.3
6.7----- [0051] (Deodorization trial) Drawing 2 is the schematic diagram of the

experimental device (flow method) by which the deodorization engine performance of this invention deodorant is evaluated. The mixed odor which contains a hydrogen sulfide, methyl mercaptan, and ten ammonia ppm each by the mixed bottle 1 is prepared. A mixed odor is sent to the glass tube 4 (bore of 10mm) with a perforated plate 3 by the supplied air from an air pump 2. A glass tube 4 is filled up with deodorant 5 (16-22-mesh grinding article)1.5mL of an example 2 or an example 18. The supplied air of a mixed odor was performed in linear-velocity 21 cm/sec (a part for 1L/), and measured each gas concentration of an outlet side with time. In order to have measured, about a hydrogen sulfide and methyl mercaptan, the indicator tube was used about ammonia using the gas chromatography. The gas concentration of an entrance side was sampled and measured from the sampling opening 6. The residual percentage of the odor searched for by the degree type estimated the deodorization engine performance.

[0052] Residual percentage = $(C1/C0)$ for the inside C0 of x100[, however a formula, are original gas concentration and C1 is the gas concentration after passing a deodorant sample.] A result is shown in Table 3 as compared with the case where activated carbon is used.

[0053]

Table 3----- Gas residual percentage (%)

----- trial No. Measuring object gas It passes. Fault At the time Between (hr)

0 50 100 150 ----- The example 2 ** -izing Water Base 0 0 2 10 ** 18 ** 0 0 1

3 The example of a comparison (activated carbon) ** 0 3 5 8 ----- example 2

Methyl mercaptan 0 0 1 8 ** 18 ** 0 0 1 The example of 3 comparisons (activated carbon) ** 1 21 22

32 ----- An example 2 A N M O N I A 04 40 44** 18 **0 438 52 The example

of a comparison (activated carbon) ** 96 87 78 Water 100mL was made to distribute 19.3g of 70-----

----- [example 22] activated carbon, and 40mL water solutions of 2.5g of copper-sulfate 5 hydrates were added to this. The fumaric-acid sodium water solution which, on the other hand, added and prepared 10% sodium-hydroxide water-solution 20mL in the liquid which suspended 1.16g of fumaric acids in the water of 20mL(s) was dropped at said water solution which distributed activated carbon at the room temperature. The obtained precipitate was filtered, and it rinsed, dried and the 19.46g activated carbon-fumaric-acid copper composite was obtained. When the hydrogen-sulfide deodorization capacity of this composite was measured like the example 1, the amount of gassing of 3070 hours after was 1064 mg/g.

[0054]

[Effect of the Invention] The deodorant of this invention has the capacity to process the stinkdamp (a hydrogen sulfide, methyl mercaptan, etc.) of a sulfur system in oxidation. Furthermore, the deodorant which blended the organic carboxylic acid and porosity adsorbent of isolation has the deodorization engine performance which was excellent also to the compound odor containing basic stinkdamp, such as ammonia.

[Translation done.]